

Ashida et al
Appl'n 10/642,193
Filed 8/18/03
Q 76960
2 of 2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 2 3 日

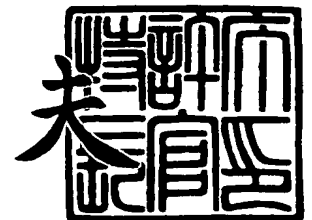
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 4 5 8 6 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 4 5 8 6 2]

出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 8 0 0 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155867

【提出日】 平成15年 5月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09B 43/124

C09B 31/08

C09B 35/00

G02B 5/30

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 芦田 徹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 太田 義輝

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 林 成年

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-237940

【出願日】 平成14年 8月19日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

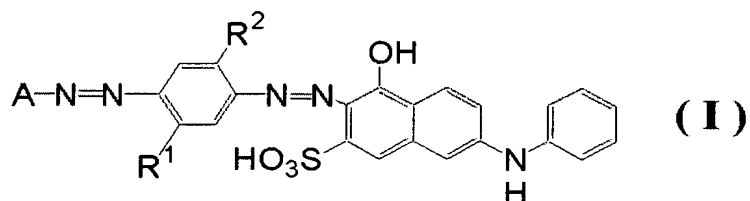
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジスアゾ化合物又はその塩、及びそれらの偏光膜への適用

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式 (I) で示されるジスアゾ化合物又はその塩。



(式中、A は 4-スルホフェニル又は 6, 8-ジスルホ-2-ナフチルを表す。
R¹及びR²は、一方が水素原子を表し、他方がメチルを表す。)

【請求項 2】

式 (I) において、A が 4-スルホフェニルであり、R¹がメチルであり、R²が水素原子である請求項 1 に記載の化合物又はその塩。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載のジスアゾ化合物又はその塩を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜。

【請求項 4】

偏光膜基材が、ポリビニルアルコール系の樹脂からなるフィルムである請求項 3 に記載の染料系偏光膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジスアゾ化合物又はその塩、及びそれらの偏光膜への適用に関するものであり、詳しくは、偏光素子として用いた場合に 520～580 nm の範囲の波長をカバーするジスアゾ化合物又はその塩、及びそれらの偏光膜への適用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

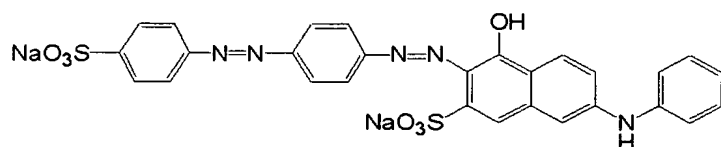
染料系偏光膜は、延伸配向したポリビニルアルコール系のフィルム、又はポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸若しくはポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエン系のフィルム等の偏光膜基材に、偏光素子として所望の波長をカバーする染料を含有させて製造される。偏光素子として用いた場合に 520～580 nm の範囲の波長をカバーする染料としては、例えば、特許文献 1 に記載の下記構造を有する染料が公知である。

【0003】

【特許文献 1】

WO00/37973（表 2 記載の No. 1 の化合物）

【0004】



【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記ジスアゾ染料を用いて得られる偏光膜は、耐光性や初期偏光性能、特に耐光性の観点から、必ずしも満足できるものではなかった。

本発明の目的は、偏光膜としたときに、耐光性や初期偏光性能、特に耐光性に優れたジスアゾ染料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

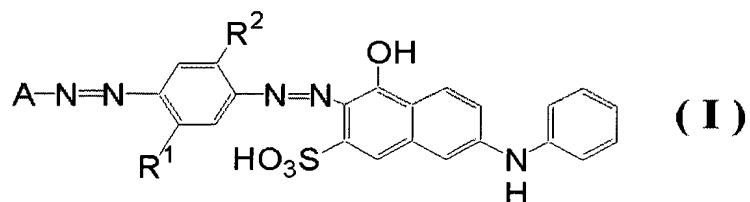
本発明者は鋭意検討した結果、特定構造のジスアゾ化合物又はその塩が上記目的を達成することを見出して、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記（イ）及び（ロ）を提供するものである。

【0007】

（イ）下式（I）で示されるジスアゾ化合物又はその塩。

【0008】



【0009】

(式中、Aは4-スルホフェニル又は6,8-ジスルホ-2-ナフチルを表す。
R¹及びR²は、一方が水素原子を表し、他方がメチルを表す。)

【0010】

(ロ)上記(イ)に記載のジスアゾ化合物 (I) 又はその塩を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

【発明の実施の形態】

上式 (I) におけるAは、4-スルホフェニル又は6,8-ジスルホ-2-ナフチルである。

【0012】

R¹及びR²は、一方が水素原子であり、他方がメチルである。

【0013】

ジスアゾ化合物 (I) 又はその塩は、例えば、以下に述べる方法によって製造することができる。

【0014】

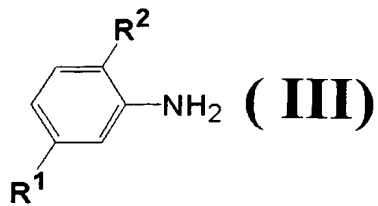
即ち、先ず、下式 (II)



(式中、Aは前記の意味を表す。)

で示されるアミノ化合物を、酸性の水性媒体中、5～40℃の条件下で亜硝酸ナトリウムと反応させてジアゾ化する。次いで、得られたジアゾ化合物を、下式 (III)

【0015】

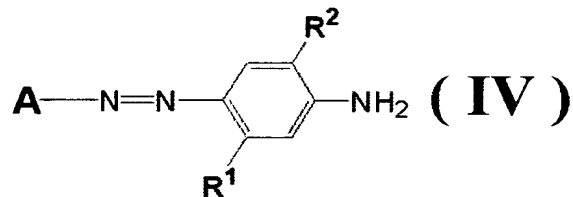


【0016】

(式中、R¹およびR²は、前記の意味を表す。)

で示されるアニリン化合物と、水性媒体中、5～40℃、pH6～11の条件下で反応させることにより、下式で示されるモノアゾ化合物(IV)を得る。

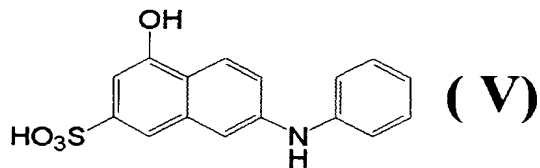
【0017】



【0018】

上記モノアゾ化合物(IV)を酸性の水性媒体中、5～40℃の条件下で亜硝酸ナトリウムと反応させてジアゾ化する。得られたジアゾ化合物を、下式(V)

【0019】



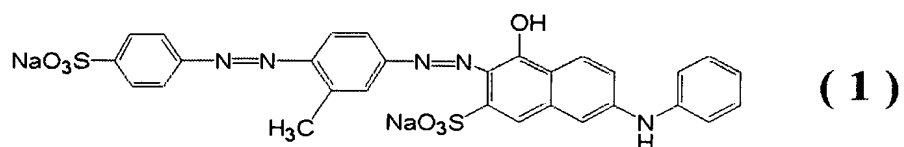
【0020】

で示されるナフトール化合物と、水性媒体中、5～40℃、pH6～11の条件下で反応させることにより、ジスアゾ化合物(I)を得ることができる。

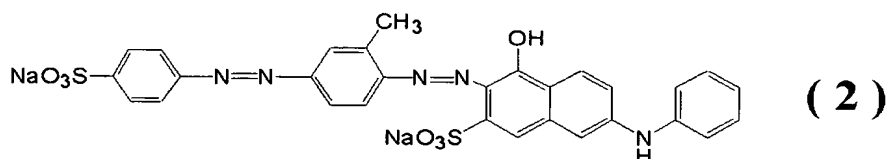
【0021】

ジスアゾ化合物(I)の塩としては、例えば、

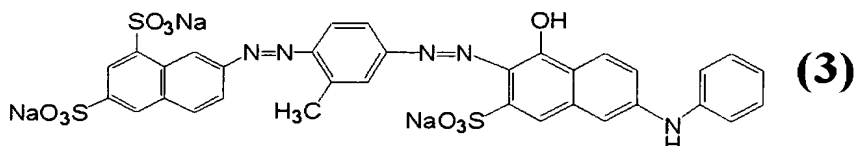
【0022】



【0023】



【0024】



【0025】

等が挙げられる。

【0026】

ジスアゾ化合物 (I) の塩としては、リチウム塩やナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ金属塩、アンモニウム塩、及び、エタノールアミン塩やアルキルアミン塩のような有機アミン塩等が挙げられる。ジスアゾ化合物 (I) を偏光膜基材に含有させる場合は、ナトリウム塩の形で用いるのが好ましい。

【0027】

ジスアゾ化合物 (I) 又はその塩を偏光膜基材に含有させて偏光膜とする場合は、他の有機染料と併用することにより、色相を補正し、偏光性能を向上させることができる。この場合に用いられる有機染料としては、二色性の高いものであればいかなる染料でもよいが、特に耐光性に優れる染料を選択することにより、液晶プロジェクター用途に適した偏光膜とすることができる。

【0028】

かかる有機染料の具体例としては、カラー・インデックス・ジェネリック・ネーム (Color Index Generic Name) で表して、以下のものが例示される。

【0029】

シー・アイ・ダイレクト・イエロー 12
シー・アイ・ダイレクト・イエロー 28
シー・アイ・ダイレクト・イエロー 44
シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 26
シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39
シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 107
シー・アイ・ダイレクト・レッド 2
シー・アイ・ダイレクト・レッド 31
シー・アイ・ダイレクト・レッド 79
シー・アイ・ダイレクト・レッド 81
シー・アイ・ダイレクト・レッド 117
シー・アイ・ダイレクト・レッド 247

【0030】

本発明の染料系偏光膜は、ジスアゾ化合物（I）又はその塩からなる、或いは、さらに他の有機染料を含んでなる二色性染料を、偏光膜基材である高分子フィルムに公知の方法で含有させることによって、製造することができる。この高分子フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール系の樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン／酢酸ビニル（EVA）樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂等からなるものが利用される。ここでいうポリビニルアルコール系の樹脂には、ポリ酢酸ビニルの部分又は完全ケン化物であるポリビニルアルコール自体の他、ケン化EVA樹脂のような、酢酸ビニルと他の共重合可能な単量体、例えば、エチレンやプロピレンのようなオレフィン類、クロトン酸やアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸類、不飽和スルホン酸類、ビニルエーテル類等との共重合体のケン化物、さらにはポリビニルアルコールをアルデヒドで変性したポリビニルホルマールやポリビニルアセタール等も包含される。偏光膜基材としては、ポリビニルアルコール系のフィルム、特にポリビニルアルコールフィルムが、染料の吸着性及び配向性の点から好適に用いられる。

【0031】

このような高分子フィルムに上記染料を含有させるにあたっては、通常、高分

子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のようにして行うことができる。まず、前記染料を水に溶解して染浴を調製する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.0001～10重量%の範囲から選択される。又、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば、芒硝を染浴中で0.1～10重量%用いるのが好適である。このようにして調製した染浴に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40～80℃である。染料の配向は、高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法や乾式法等のいずれの方法を採用してもよい。高分子フィルムの延伸は、染色の前に行っても、染色の後に行ってもよい。

【0032】

染料を含有させ、配向させた高分子フィルムは、必要に応じて、公知の方法によりホウ酸処理等の後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率、偏光度及び耐久性を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的には1～15重量%、好ましくは5～10重量%範囲の濃度のホウ酸水溶液を用いて、30～80℃、好ましくは50～80℃の温度範囲で行われる。更に必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液でフィックス処理を併せて行ってもよい。

【0033】

このようにして得られる染料系偏光膜は、その片面又は両面に、光学的透明性及び機械的強度に優れる保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料は、従来から使用されているものでよく、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン共重合体のようなフッ素樹脂系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリアミド系フィルム等が用いられる。

【0034】

【実施例】

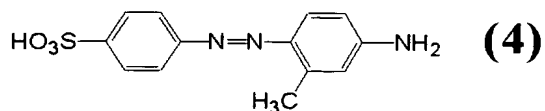
以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例により、何ら限定されるものではない。例中の「%」及び「部」は、特記ない限り、重量%及び重量部である。

【0035】

実施例 1

下式 (4)

【0036】

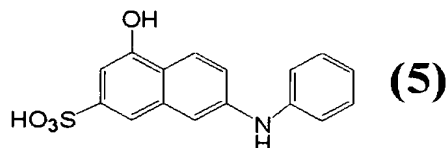


【0037】

で示されるモノアゾ化合物 110 部と亜硝酸ナトリウム 30 部を水 1500 部に加えた後、0℃～10℃で 35%塩酸 120 部を加えて 2 時間攪拌し、ジアゾ化合物の反応液を得た。

一方、下式 (5)

【0038】



【0039】

で示されるナフトール化合物の 157 部を水 700 部に加えた後、0℃～10℃で攪拌させた。この混合液に、先に得たジアゾ化合物の反応液を、炭酸ナトリウム水溶液で反応液の pH を 7 に維持しながら、1 時間かけて添加し、添加終了後、更に 1 時間攪拌してカップリング反応を行い、前記式 (1) で示されるジスアゾ化合物を得た。このジスアゾ化合物の λ_{\max} は、水性媒体中で 539 nm を示した。

厚さ 75 μm のポリビニルアルコールフィルム [クラレビニロン #7500、(株)クラレ製品] を縦一軸に 5 倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、ジスアゾ化合物 (1) の塩を 0.025%、芒硝 (染色助剤) を 0.2% の濃度として pH 9 に調整した 70℃ の水溶液に浸漬した。次に 78℃ の 7.5% ホウ酸水溶液に 5 分間浸漬後、取出して、20℃ の水で 20 秒間洗浄し、50℃ で乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} (膜の延伸方向の透過率が最小となる波長。以下、同じ) は 55

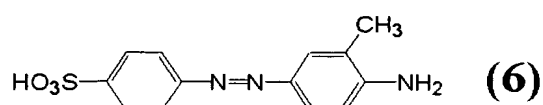
0 nmであり、この偏光膜は、高い偏光度を有していた。又、高温・高湿の状態で長時間にわたる耐久性を示した。ここで得られた偏光膜を、高圧水銀ランプにより48時間光照射し、その550 nmにおける吸光度変化 (ΔA) を調べたところ、0.3であり、耐光性に優れていた。

【0040】

実施例 2

実施例 1 で用いたアゾ化合物 (4) に代えて、下式 (6)

【0041】



【0042】

で示されるアゾ化合物を用いる以外は実施例 1 に準拠して、前記式 (2) で示されるジスアゾ化合物の塩を得た。この塩の λ_{\max} は、水性媒体中で 532 nm を示した。

厚さ 75 μm のポリビニルアルコールフィルム [クラレビニロン # 7500、(株) クラレ製品] を縦一軸に 5 倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、ジスアゾ化合物 (2) の塩を 0.025 %、芒硝 (染色助剤) を 0.2 % の濃度として pH 9 に調整した 70 °C の水溶液に浸漬した。次に 78 °C の 7.5 % ホウ酸水溶液に 5 分間浸漬後、取出して、20 °C の水で 20 秒間洗浄し、50 °C で乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} は 550 nm であり、この偏光膜は、高い偏光度を有していた。又、高温・高湿の状態で長時間にわたる耐久性を示した。ここで得られた偏光膜を、高圧水銀ランプにより 48 時間光照射し、その 550 nm における吸光度変化 (ΔA) を調べたところ 0.5 であり、耐光性に優れていた。

【0043】

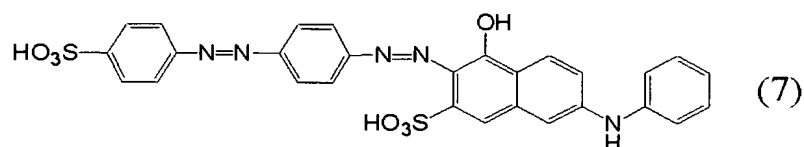
比較例 1

厚さ 75 μm のポリビニルアルコールフィルム [クラレビニロン # 7500、(株) クラレ製品] を縦一軸に 5 倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、下記のジスアゾ化合物 (7) の

塩を 0.025%、芒硝（染色助剤）を 0.2% の濃度として pH 9 に調整した 70℃ の水溶液に浸漬した。次に 78℃ の 7.5% ホウ酸水溶液に 5 分間浸漬後、取出して、20℃ の水で 20 秒間洗浄し、50℃ で乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} は 550 nm であった。

ここで得られた偏光膜を、高圧水銀ランプにより 48 時間光照射し、その 550 nm における吸光度変化 (ΔA) を調べたところ、0.9 であった。

【0044】



【0045】

【表 1】

	対象化合物	偏光膜の $\lambda_{\max}(\text{nm})$	ΔA
実施例 1	ジスアゾ化合物 (1)	550	0.3
実施例 2	ジスアゾ化合物 (2)	550	0.5
比較例 1	ジスアゾ化合物 (7)	550	0.9

【0046】

ΔA は、高圧水銀ランプによる 48 時間光照射後の吸光度の値で、その値が小さいほど耐光性が良好であることを示す。

【0047】

【発明の効果】

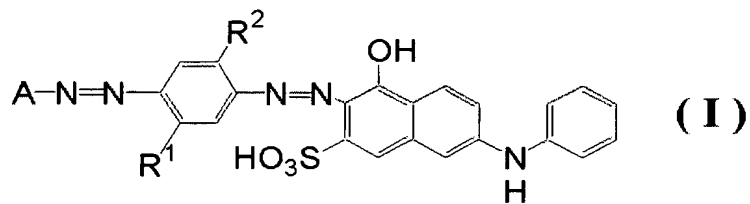
本発明 (イ) のジスアゾ化合物又はその塩は、偏光素子としたときに、長時間暴露に対する耐光性に特に優れる。又、本発明 (ロ) の染料系偏光膜は、長時間暴露に対する耐光性と初期偏光性能に優れるので、液晶プロジェクターや車載用表示装置（カーナビゲーション）の用途に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 偏光膜としたときに、耐光性や初期偏光性能等に優れたジスアゾ化合物又はその塩、及び該ジスアゾ化合物又はその塩をポリビニルアルコール系の樹脂からなるフィルム状の偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜を提供すること。

【解決手段】 下式 (I) で示されるジスアゾ化合物又はその塩。



(式中、Aは4-スルホフェニル又は6,8-ジスルホ-2-ナフチルを表す。
R¹及びR²は、一方が水素原子を表し、他方がメチルを表す。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-145862
受付番号	50300857676
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 5月28日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	中山 亨

【選任した代理人】

【識別番号】	100119471
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友 化学知的財産センター株式会社
【氏名又は名称】	榎本 雅之

次頁無

特願 2003-145862

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月28日
新規登録

住 所
氏 名

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友化学工業株式会社